

TFYA35 Molekylfysik
Föreläsning 13 - Video

Thomas Ederth
Linköpings universitet
IFM

13-1 Kärnspinn

Kärnspinn, I , fås genom summering av nukleonernas spinn, och antar värden i intervallet $0 \leq I \leq 9/2$ för de flesta element (högsta värdet är $I = 8$)

Table 1.2 Rules for predicting nuclear spin quantum numbers (I) from the numbers of protons and neutrons in a nucleus

Number of protons	Number of neutrons	I
even	even	0
odd	odd	1 or 2 or 3 or ...
even	odd	$\frac{1}{2}$ or $\frac{3}{2}$ or $\frac{5}{2}$ or ...
odd	even	$\frac{1}{2}$ or $\frac{3}{2}$ or $\frac{5}{2}$ or ...

Kärnspinn har samma egenskaper som andra rörelsemängdsmoment:

$$|\bar{L}_I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$$

$$L_z = m_I \hbar$$

$$m_I = I, I-1, \dots, -I$$

Table 1.1 Nuclear spin quantum numbers (I) of some commonly occurring nuclides

I	Nuclide
0	^{12}C , ^{16}O
$\frac{1}{2}$	^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P
1	^2H , ^{14}N
$\frac{3}{2}$	^{11}B , ^{23}Na , ^{35}Cl , ^{37}Cl
$\frac{5}{2}$	^{17}O , ^{27}Al
3	^{10}B

Table 1.3 Gyromagnetic ratios, NMR frequencies (in a 9.4 T field), and natural abundances of selected nuclides

	$\gamma/10^7\text{T}^{-1}\text{s}^{-1}$	ν/MHz	Natural abundance/%
^1H	26.75	400.0	99.985
^2H	4.11	61.4	0.015
^{13}C	6.73	100.6	1.108
^{14}N	1.93	28.9	99.63
^{15}N	-2.71	40.5	0.37
^{17}O	-3.63	54.3	0.037
^{19}F	25.18	376.5	100.0
^{29}Si	-5.32	79.6	4.70
^{31}P	10.84	162.1	100.0

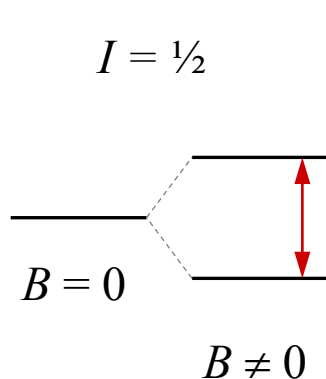
13-1 Kärnspinn

Kärnspinnmomentet är ca 1/1000 av det elektroniska spinnmomentet

- Kärnspinn har liten (ingen) inverkan på elektronstrukturen eller de kemiska egenskaperna.
- Kärnspinnen blir å andra sidan väldigt känsliga för variationer i elektronstruktur hos en molekyl \Rightarrow Analytiska möjligheter!

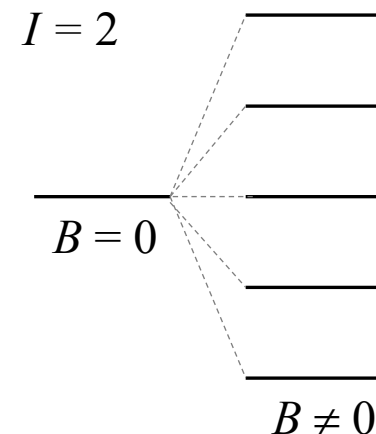
Degenerationen för ett givet kvanttal I är $2I+1$, vilket också ger antalet nivåer i ett externt magnetfält.

Kärnor med $I = \frac{1}{2}$ är vanligast i magnetresonansstudier.



Exempel på kärnor med $I = \frac{1}{2}$:
 ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P

Separationen mellan energinivåerna är direkt proportionell mot det externa magnetfältet!



13-1 Magnetresonans (MR)

Studier av växelverkan mellan magnetiska moment och elektromagnetisk strålning, under påverkan av externa magnetfält, och studier av övergångar mellan magnetiskt inducerade energinivåer.

$\Delta E \ll kT$ vid rumstemperatur, dvs magnetiska grund- och exciterade tillstånd är ungefär lika populerade.

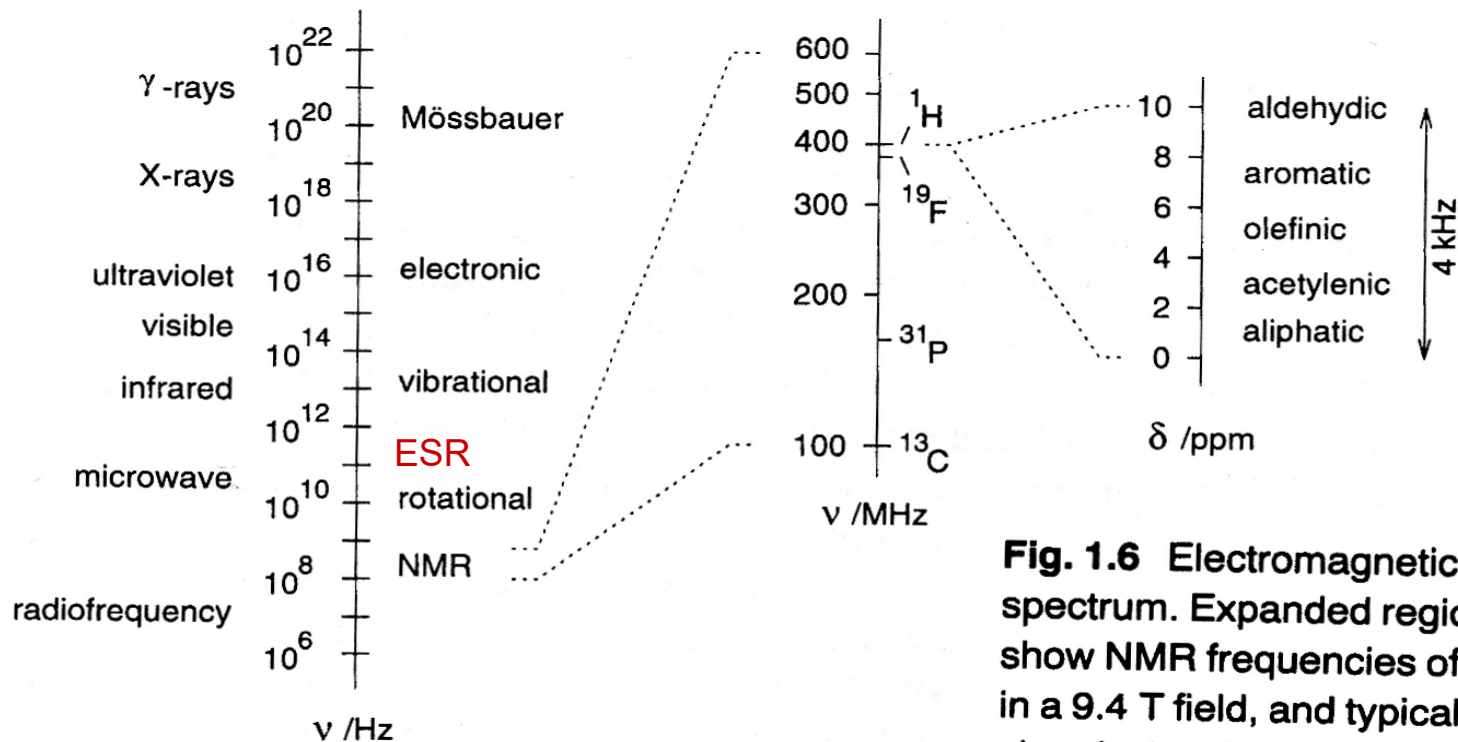


Fig. 1.6 Electromagnetic spectrum. Expanded regions show NMR frequencies of nuclei in a 9.4 T field, and typical ^1H chemical shifts (in parts per million, ppm).

13-2 Magnetiska moment - allmänt

Banrörelsemängdsmoment, elektron- och kärnspinn skapar magnetiska moment (dipoler), $\bar{\mu}$.
Energien för ett magnetiskt moment i ett externt magnetfält \bar{B} är:

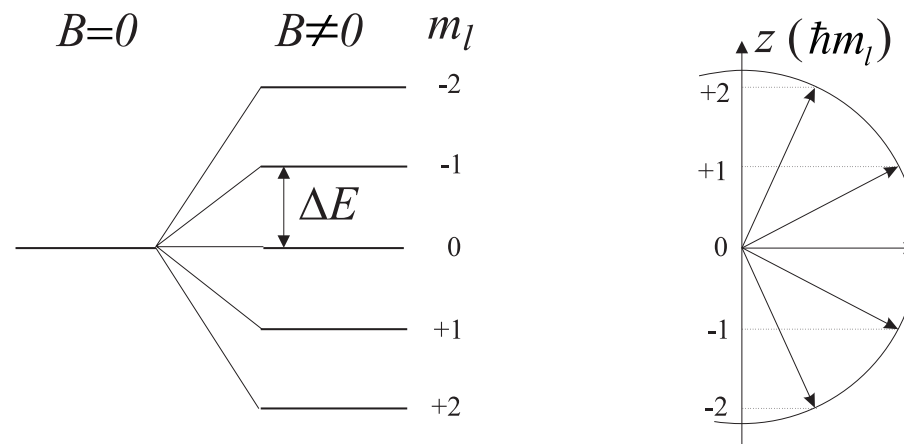
$$E = -\bar{\mu} \cdot \bar{B} \quad \left(\text{Hamiltonianen } \hat{H} = -\hat{\mu} \cdot \bar{B} \text{ där } \hat{\mu} = \gamma \hat{l} \right)$$

Den gyromagnetiska kvoten γ är definierad som kvoten $\bar{\mu}/\bar{L}$.

Om magnetfältet är orienterat i z -riktningen, behöver vi bara beakta de magnetiska momentens komponenter längs z -axeln, och dessa ges av egenvärdena till \hat{l}_z :

$$l_z = m_l \hbar \Rightarrow \mu_z = \gamma m_l \hbar \text{ och } E = \gamma m_l \hbar B_0$$

$m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ så i ett magnetfält kommer en energinivå för ett givet l splittras på $2l + 1$ nivåer, där skillnaden mellan nivåerna $\Delta E = \gamma \hbar B_0$.



13-2 Magnetiska moment i magnetfält

Energien hos ett magnetiskt moment i ett magnetfält: $E = -\bar{\mu} \cdot \bar{B}$.

Låt \bar{B} ligga i z -riktningen, så att $\bar{B} = B_0 \hat{z}$, och använd projektionen av $\bar{\mu}$ på z -riktningen.

Orbitalt (ban-) rörelsemängdsmoment	Elektronspinn	Kärnspinn
$\hat{\mu} = \gamma_e \hat{l}$	$\hat{\mu} = g_e \gamma_e \hat{s}$	$\hat{\mu} = \gamma \hat{I}$
{ \hat{l} har egenvärden $m_l \hbar$ }	{ \hat{s} har egenvärden $m_s \hbar$ }	{ \hat{I} har egenvärden $m_I \hbar$ }
$\mu_z = \gamma_e m_l \hbar$	$\mu_z = g_e \gamma_e m_s \hbar$	$\mu_z = \gamma m_I \hbar$
$E = -\gamma_e m_l \hbar B_0 =$ $= \mu_B m_l B_0$	$E = -g_e \gamma_e m_s \hbar B_0 =$ $= g_e \mu_B m_s B_0$	$E = -\gamma m_I \hbar B_0$ $= -g_I \mu_N m_I B_0$

$$\gamma_e = -\frac{e}{2m_e}, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T (Bohrmagnetonen)}$$

$$\gamma = \frac{g_I e}{2m_p} = \frac{g_I \mu_N}{\hbar}, \quad \mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ J/T (Kärnmagnetonen)}$$

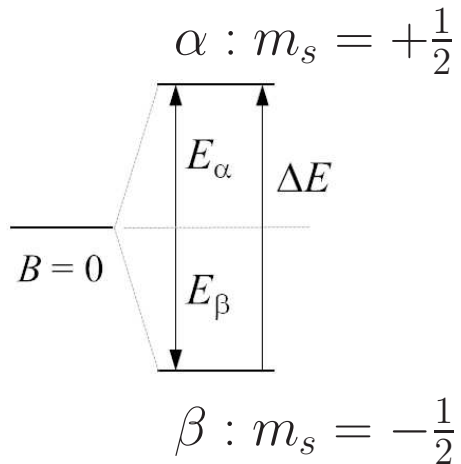
Landés g -faktor $g_e \approx -2,0023$.

γ och g_I finns tabellerade.

13-3 Spinn 1/2-systemn

Elektronspinn

$$E = g_e \mu_B m_s B_0$$



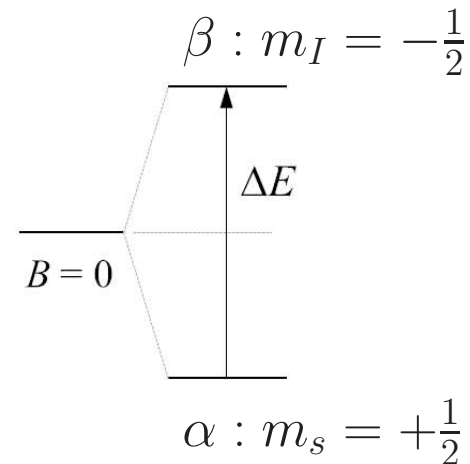
$$E_\alpha = g_e \mu_B \frac{1}{2} B_0$$

$$E_\beta = g_e \mu_B \left(-\frac{1}{2}\right) B_0$$

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \mu_B B_0$$

Kärnspinn*

$$E = -g_I \mu_B m_I B_0$$



$$E_\alpha = \gamma m_I \hbar B_0 = -\gamma \frac{\hbar}{2} B_0$$

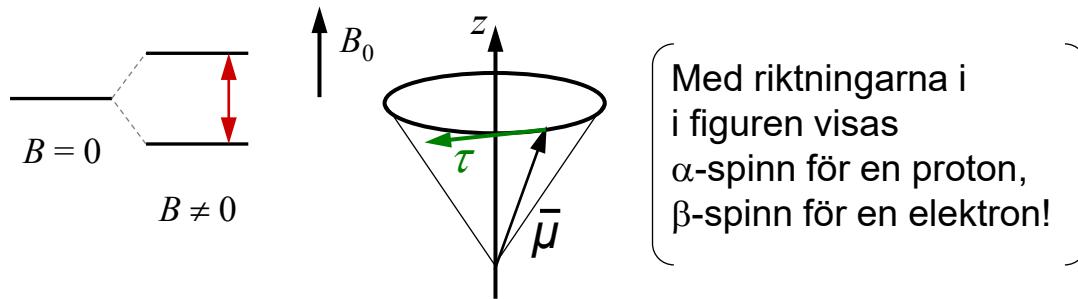
$$E_\beta = -\gamma \left(-\frac{1}{2}\right) \hbar B_0$$

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = g_I \mu_N B_0$$

*T.ex. ^1H eller ^{13}C , med $I = \frac{1}{2}$ och $\gamma > 0$.

13-4 Larmorfrekvens

Betrakta spinn-tillstånden hos en kärna med $I = \frac{1}{2}$. Vi kan representera de magnetiska momenten i vektormodellen:



Eftersom kärnans magnetiska moment inte ligger i fältriktningen (\bar{z} -riktningen), kommer ett kraftmoment att verka på μ :

$$\tau = \bar{\mu} \times \bar{B}$$

Om τ är vinkelrät mot både $\bar{\mu}$ och \bar{B} kommer momentet τ göra att det magnetiska momentet $\bar{\mu}$ roterar på konen, vilket resulterar i *precession* av kärnans magnetiska moment.

Vid resonansfrekvensen ν_L gäller att

$$h\nu_L = g_I \mu_N B_0 = \gamma \hbar B_0 = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0 \Rightarrow$$

$$\nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{eller} \quad \omega_L = \gamma B_0$$

Resonans sker vid *Larmorfrekvensen!*

Vid resonans varierar τ med ν_L , och momentet precesserar också vid Larmorfrekvensen.

Karakteristisk för olika kärnor!

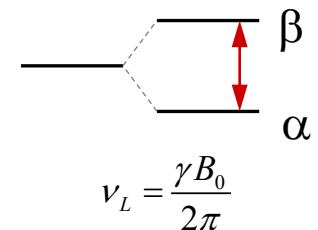
13-4 Magnetresonansspektroskopi

Två egenskaper hos kärnspinn gör dem spektroskopiskt intressanta:

- Fältet B_0 i resonansvillkoret är inte det externa (pålagda) fältet, utan det *lokala* fält som en kärna upplever, och detta påverkas av elektronstrukturen kring kärnan, och ger upphov till *kemiska skift*.
- Magnetiska moment hos närliggande kärnor växelverkar med varandra, vilket påverkar de lokala fälten, och ger därmed upphov till variationer i resonansfrekvens som beror på närliggande kärnor, och kan alltså ge *strukturinformation* om molekylen.

Intensiteten i en övergång är proportionell mot

- Magnetfältet B_0
 - Populationsskillnaden $N_\alpha - N_\beta \approx \frac{N}{2} \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} \propto B_0$
- $$\Rightarrow I \propto (B_0)^2$$



För att öka intensiteten kan vi öka B_0 eller γ , eller minska T .

Kärnor med $I = \frac{1}{2}$ väljs för att färre tillstånd ger enklare spektra, men γ och andelen av olika isotoper av ett visst element är också viktiga parametrar!